ZUR KENNTNISS

DES

TETRAMIDOBENZOLS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

EDUARD MÜLLER

AUS WIESBADEN.

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1889.

ZUR KENNTNISS

DES

TETRAMIDOBENZOLS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

EDUARD MÜLLER

AUS WIESBADEN.

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1889.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0151

Ein Theil der vorliegenden Arbeit wurde schon in den Berichten der Deutschen Chem. Gesellschaft, Jahrgang XXII, Heft 3 und 5 veröffentlicht.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor Piccard für das an der Arbeit gezeigte rege Interesse, sowie Herrn Professor Nietzki für die Anregung und den bewährten Rath, den er mir während meiner Studien stets zu Theil werden liess, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

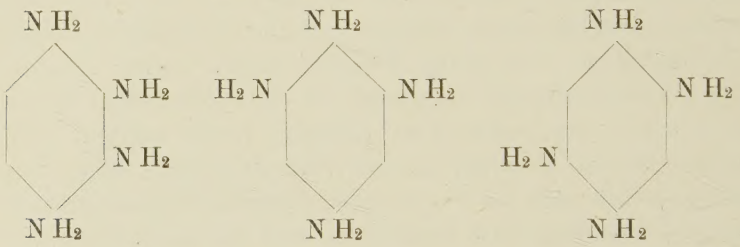
Vor einiger Zeit haben R. Nietzki und E. Hagenbach[1]) ein *Tetramidobenzol* beschrieben, das sie aus m-Phenylendiamin durch Einführung zweier Nitrogruppen und Reduction derselben erhalten haben. Die beiden Forscher hatten zuerst versucht, vom p-Phenylendiamin ausgehend, zu dem genannten Körper zu gelangen; die angestellten Versuche hatten insofern nicht das gewünschte Resultat, als sie wohl eine Reihe Körper ergaben, jedoch nicht zu dem gesuchten Tetramidobenzol führten, dessen Darstellung, wie angegeben, erst bei Anwendung von m-Phenylendiamin als Ausgangsmaterial gelang.

Zur Darstellung des Körpers erwies sich folgendes Verfahren als das vortheilhafteste: Metaphenylendiamin wurde zunächst acetylirt; das erhaltene Acetylderivat wurde sodann mit dem 5. Theile seines Gewichtes salpetersauren Harnstoffs versetzt — um die beim Nitriren auftretende Untersalpetersäure unschädlich zu machen — und das trockene Gemenge in 6 Theile reines Salpetersäurehydrat (erhalten durch Destillation von einem Theil rauchender Salpetersäure mit zwei Theilen conc. Schwefelsäure) bei 0^0 eingetragen. Nach beendigtem Eintragen wurde die Lösung noch einige Zeit stehen gelassen und dann auf Eis gegossen, wobei sich der Nitrokörper in Form eines gelben voluminösen Niederschlages ausschied. Derselbe wurde zunächst mit kaltem Alkohol abgewaschen, um etwa gebildetes Mononitroprodukt zu entfernen und dann zur Abspaltung

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, XX, 328.

der Acetylgruppen mit einem Gemisch von zwei Theilen conc. Schwefelsäure und einem Theil Wasser längere Zeit auf etwa 50° erwärmt. Die entstandene Lösung wurde in viel Wasser gegossen, wobei sich das freie Dinitro-m-phenylendiamin als gelber, flockiger Niederschlag abschied. Dasselbe wurde nun zur Reduction in ein erwärmtes Gemisch von Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure eingetragen und nach beendigter Reaction in die filtrirte Lösung unter Kühlung Salzsäuregas eingeleitet, wobei sich das Chlorhydrat des Tetramidobenzols in Form eines weisslichgrauen, krystallinischen Niederschlages abschied.

Was die Constitution des so erhaltenen Tetramidobenzols anbelangt, so ist in der angeführten Arbeit zur Genüge bewiesen, dass von den drei möglichen Fällen:



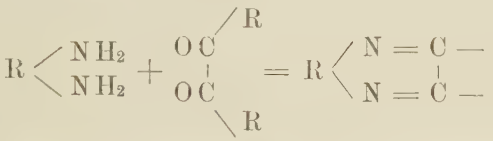
die beiden ersten ausgeschlossen sind, dass dem Körper somit die symmetrische Constitution zukommt, eine Annahme, die am deutlichsten durch die verhältnissmässig leichte Überführbarkeit desselben in *Nitranilsäure*[1]) — für welche bekanntlich durch Nietzki und Hantzsch die symmetrische Constitution bewiesen ist — gerechtfertigt wird.

Aus der Constitution des Tetramidobenzols erfolgt nun unmittelbar, dass sich dasselbe sowohl als ortho- wie auch als meta- und als para-Diamin verhalten muss.

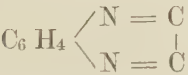
In der That zeigt der Körper ganz besonders die für o-Diamine charakteristischen Reactionen und zwar speciell die sogenannte Azinreaction in hohem Maasse, und ist es hauptsächlich diese Eigenschaft, die in der folgenden Abhandlung einer näheren Betrachtung unterzogen werden soll.

[1]) Nietzki, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XX, 2114.

Unter dem Gesammtnamen *Chinoxaline* fasst man bekanntlich eine Klasse von Körpern zusammen, die durch Einwirkung von Chinonen der Ortho-Reihe, oder besser gesagt, o-Diketonen auf o-Diamine entstehen, eine Reaction, die sich durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:[1])

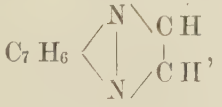


Der einfachste Repräsentant dieser Körperklasse ist das Chinoxalin:

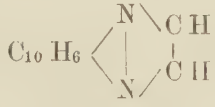


welches durch Einwirkung von Glyoxal auf o-Phenylendiamin entsteht.

Dieser Körper, sowie einige Derivate desselben wurden zuerst von G. Körner[2]) dargestellt; O. Hinsberg[1]) verallgemeinerte die Reaction, indem er sie auch auf andere o-Diamine und o-Diketone anwandte und so eine ganze Reihe von Verbindungen darstellte, die er, wegen ihrer Aehnlichkeit mit dem Chinolin einerseits und mit Bezug auf ihre Darstellung aus o-Diaminen und Glyoxal, Oxalsäure etc. andererseits, Chinoxaline nannte. Solche Körper sind z. B.



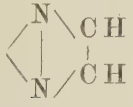
Toluchinoxalin,



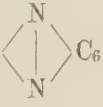
Naphtochinoxalin

etc.

Nun giebt es aber auch eine Klasse von Verbindungen, welche nicht die Gruppe:



, sondern die Gruppe:



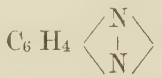
---

[1]) Hinsberg, diese Berichte XVII, 318 und XVIII, 1228.

[2]) Körner, Acc. dei Lincei Trans. VIII.

oder an der Stelle von C_6H_4 ein Homologes desselben enthalten und welche desshalb als rein *aromatische Chinoxaline* zu betrachten sind.

Der einfachste Repräsentant dieser Gruppe von Verbindungen ist das *Phenazin*:

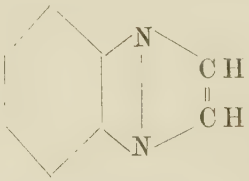


welches durch Destillation von azobenzoësaurem Baryt, sowie beim Durchleiten von Anilin durch glühende Röhren erhalten wird.

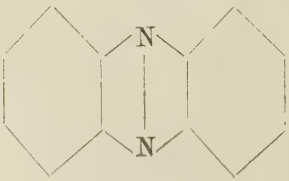
Da nun auch Homologe dieser Verbindung sehr bald in grosser Zahl erhalten wurden, so stellte sich naturgemäss das Bedürfniss heraus, eine Nomenclatur einzuführen, die es ermöglichte, sämmtliche in Betracht kommenden Körper in klarer und präciser Weise zu bezeichnen, um dadurch sonst unvermeidlichen Verwechselungen vorzubeugen.

Nun kann man, wie aus den angegebenen Formeln ersichtlich, die genannten Körper in zwei voneinander sich scharf unterscheidende Gruppen zusammenfassen, nämlich in solche, welche den für die ganze Körperklasse charakteristischen Ring:

in Endstellung enthalten, wie das Chinoxalin



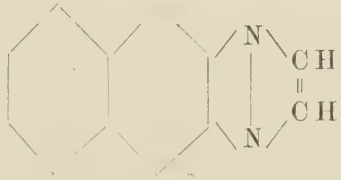
und in solche, welche denselben zwischen zwei rein aromatischen Kernen eingeschlossen enthalten, wie das Phenazin:



Mit Bezug auf diese verschiedene Stellung des Stickstoffringes hat nun O. Hinsberg[1]) den Vorschlag gemacht, die Nomenclatur dadurch zu vereinfachen, dass man allen Verbindungen, die den Stickstoffring in Endstellung enthalten, die Endung *„Chinoxalin"* beifüge, diejenigen Körper aber, die den Ring zwischen zwei Benzolringen eingeschlossen enthalten, mit Rücksicht auf das Phenazin durch die Endung *„Azin"* zu charakterisiren.

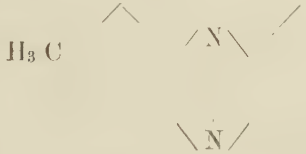
Verbindungen der ersten Art wären alsdann die Körper:

Toluchinoxalin,

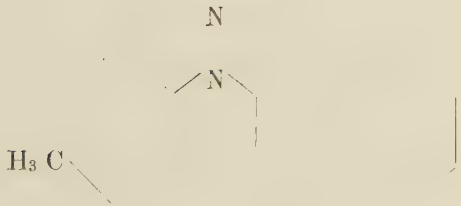


Naphtochinoxalin,

solche der letzteren Art dagegen:



Tolazin,



Tolunaphtazin

etc.

Mit Bezug auf die in der vorliegenden Arbeit abgehandelten Verbindungen schien es geboten, diese allgemeinen Betrachtungen über Nomenclatur vorauszuschicken, da die Benen-

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XX, 21.

nung der beschriebenen Körper nach den eben entwickelten Gesichtspunkten vorgenommen wurde.

Die *Azine* bezw. *Chinoxaline* sind im allgemeinen beständige, schwache Basen, die nur schwierig Salze bilden.

Sie zeichnen sich sowohl durch grosse Sublimationsfähigkeit, wie auch gewöhnlich durch Schwerlöslichkeit aus.

In Schwefelsäure lösen sie sich mit charakteristischen Farbenerscheinungen und fallen beim Verdünnen mit Wasser meist, nachdem die Farbe der Lösung verschiedene Nüancen durchlaufen, wieder unverändert aus. Durch Reduction gehen sie in *Hydroverbindungen* über, die indessen durch Oxydation leicht wieder in die Azine zurückverwandelt werden können.

Sie sind *Chromogene* und gehen durch Eintritt von Amidogruppen in Farbstoffe über. Durch Eintritt einer Amidogruppe entstehen die sogenannten „Eurhodine“ von Witt[1]), durch Eintritt zweier Amidogruppen die Farbstoffe der Toluylenrothgruppe.

Mit diesen stehen in naher Beziehung die Saffranine, die von Witt als Azoniumbasen betrachtet werden[2]), über deren Constitution jedoch noch verschiedene Ansichten herrschen.

Ausser nach der angegebenen Bildungsweise sind in neuerer Zeit auch Azine auf andere Weise, nämlich durch Spaltung von Azofarbstoffen erhalten worden[3]); da ich mich jedoch in der vorliegenden Arbeit ausschliesslich der oben beschriebenen Hinsberg'schen Reaction bediente, so kann ich wohl bezüglich der anderen Darstellungsmethode auf die betr. Originalabhandlung verweisen.

Wie oben angegeben, reagirt nun Tetramidobenzol ziemlich leicht auf o-Diketone unter Bildung azinartiger Verbindungen.

Ein Körper dieser Art wurde schon von Nietzki und Hagenbach durch Einwirkung von *Phenanthrenchinon* auf Tetramidobenzol erhalten.

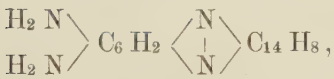
Derselbe besitzt die Constitution:

---

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XIX, 441.

[2]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XIX, 2791.

[3]) Witt, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XX, 571.



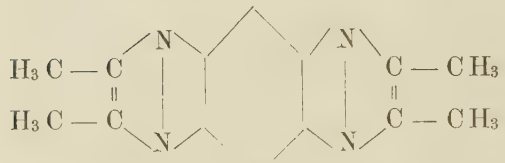
ist also ein diamidirtes Phenanthrazin. Da nun aber das Tetramidobenzol zweimal zwei Amidogruppen in Orthostellung enthält, so musste es voraussichtlich gelingen, durch geeignete Wahl der Bedingungen zwei Chinonreste in den Körper einzuführen unter Bildung sogen. *Diazine* bezw. *Dichinoxaline*.

Ich stellte mir daher die Aufgabe, die Bedingungen zu erforschen, unter welchen diese doppelte Azinbildung vor sich geht, und ist es in der That verschiedentlich gelungen, derartige Körper zu erhalten.

Ausserdem habe ich, im Anschluss an die genannte Arbeit von Nietzki und Hagenbach, die übrigen Reactionen des Tetramidobenzols einer näheren Untersuchung unterworfen, um das Studium dieses interessanten Körpers zu einem gewissen Abschluss zu bringen.

Tetramidobenzol und Diacetyl.

Tetramethyldichinoxalin.



Vor nicht langer Zeit ist von v. Pechmann[1]) ein o-Diketon der Fettreihe, das *Diacetyl* beschrieben worden, das auch von Fittig[2]), allerdings auf andere Weise, dargestellt wurde und dem die Constitution:

$$\begin{matrix} CH_3 . CO \\ | \\ CH_3 . CO \end{matrix}$$

zukommt.

Dasselbe reagirt nun vermöge seiner Constitution auf o-Diamine unter Bildung von Chinoxalinen, und war desshalb zu erwarten, dass es sich auch mit Tetramidobenzol unter geeigneten Bedingungen vereinigen lasse unter Bildung eines Dichinoxalins, was in der That mit Leichtigkeit geschieht.

Fügt man zu einer concentrirten Lösung von Tetramidobenzolchlorhydrat essigsaures Natron und so viel von einer concentrirten Diacetyllösung, dass der Geruch stark vorwaltet, und erwärmt, so scheidet sich der neue Körper als schwerer, sandiger Niederschlag aus.

Da, wie weiter unten ausgeführt werden wird, je nach den Bedingungen, unter welchen man arbeitet, zwei verschiedene Körper entstehen, so verfuhr ich folgendermaassen:

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XX, 3162 und XXI, 1411.

[2]) Fittig und Daimler. Berichte XX, 203.

5 gr salzsaures Tetramidobenzol wurden mit 10 gr essigsaurem Natron in wässeriger Lösung vereinigt und ein genügender Ueberschuss der wässerigen Diacetyllösung hinzugegeben; sofort schied sich ein dicker, aus orangegelben Nadeln bestehender Niederschlag aus. Wurde nun auf dem Wasserbade erwärmt, so verschwanden die Nadeln wieder und in dem Maasse, als dies geschah, schied sich ein schwerer sandiger röthlichweisser Niederschlag aus, wobei die Lösung eine intensiv dunkelrothe Farbe annahm und prächtige grasgrüne Fluorescenz zeigte.

Der erhaltene Körper ist in Wasser ganz, in Alkohol nur spurenweise löslich; mit ziemlicher Leichtigkeit löst er sich dagegen in heissem Anilin, aus welchem er beim Erkalten in Form von kleinen röthlichweissen, sternförmigen Blättchen auskrystallisirt, die starken Glanz zeigen.

Die Analyse der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Anilin gereinigten Substanz bestätigte die Vermuthung, dass hier ein Dichinoxalin von obiger Constitution vorliege:

0,1975 gr Substanz gaben 0,5085 gr CO_2 und 0,1135 gr Wasser,

0,2005 gr Substanz gaben 0,5210 gr CO_2 und 0,1175 gr Wasser,

0,1960 gr Substanz gaben bei 735 mm Druck und bei 18° 41,90 ccm Stickstoff.

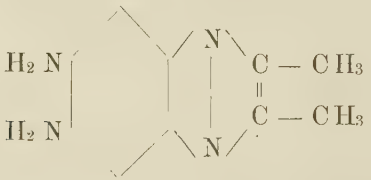
Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 70,58 %	70,22	70,86	— %
H = 5,89 %	6,38	6,51	— %
N = 23,53 %	—	—	23,84 %
100,00 %			

Der Körper besitzt, seinem Azincharakter gemäss, schwach basische Eigenschaften; er löst sich in Eisessig mit grosser Leichtigkeit, die Lösung wird durch Mineralsäuren blau gefärbt und nach längerem Stehen scheiden sich kleine Mengen des betreffenden Salzes aus.

Schwefelsäure löst ihn mit tiefblaugrüner Farbe, die beim Verdünnen rein blau wird; grösserer Wasserzusatz verändert die Farbe nicht mehr.

Beim Erhitzen sublimirt der Körper in Form prachtvoll schillernder Krystallblättchen. Der Schmelzpunkt liegt über 300°.

Diamidodimethylchinoxalin.



Die eben beschriebene Reaction zwischen Tetramidobenzol und Diacetyl verläuft nur in dem angedeuteten Sinne, wenn man dabei einen grossen Ueberschuss von Diacetyl anwendet und erwärmt.

Lässt man dagegen die beiden Körper bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken, so entsteht ausschliesslich der oben als Zwischenprodukt erwähnte Körper, der, wie vermuthet, nichts anderes ist, als das einseitige Chinoxalin, in welchem also noch zwei freie Amidogruppen sich befinden.

Zur Darstellung wurden 5 gr salzsaures Tetramidobenzol in wässeriger Lösung mit der entsprechenden Menge essigsauren Natrons versetzt und von der verdünnten Diacetyllösung soviel zugegeben, dass die Flüssigkeit nach dem Umschütteln deutlich roch. Sehr bald schieden sich die oben erwähnten orangegelben, glänzenden Nadeln in reichlicher Menge aus.

Der neue Körper löst sich in kaltem Wasser schwierig, in heissem dagegen leicht und krystallisirt daraus in Form langer gelbrother Prismen, die an den Enden büschelförmig verzweigt sind. Sie zeigen grosses Lichtbrechungsvermögen und starken Glanz; beim Trocknen zerfallen sie unter Wasserabgabe zu einem ziegelrothen Pulver. Die bei 100° getrocknete Verbindung enthält 1 Molekül Krystallwasser und entspricht der Zusammensetzung:

$$C_{10} H_{12} N_4 + H_2 O.$$

0,2087 gr Substanz gaben 0,4465 gr CO_2 und 0,1255 gr H_2O,

0,1956 gr Substanz gaben 0,4210 gr CO_2 und 0,1220 gr H_2O,

0,1580 gr Substanz gaben bei 738,2 mm Druck und bei 22,0° 38,80 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 58,25 %	58,34	58,70	— %
H = 6,80 %	6,70	6,92	— %
N = 27,18 %	—	—	27,73 %
O = 7,77 %			

Das Krystallwasser lässt sich ohne Zersetzung der Substanz nicht austreiben, da diese schon bei 130—140° beginnt; dabei sublimirt der Körper, ohne zu schmelzen.

Beim Behandeln mit heissem Wasser löst er sich mit Hinterlassung eines braunen Rückstandes und aus der Lösung krystallisirt der noch unveränderte grössere Theil in Form von purpurrothen Nadeln.

In Alkohol löst sich der Körper mit gelber Farbe und krystallisirt daraus in Form von goldgelben Blättchen mit einem Molekül Krystallalkohol, den er auch bei 100° nicht verliert.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_4 + C_2H_5.OH$:	Gefunden:
N = 23,93 %	24,04 %

Sowohl die wässerige, wie die alkoholische Lösung zeigen selbst bei grosser Verdünnung schön grüne Fluorescenz.

In Schwefelsäure ist der Körper mit violetter Farbe löslich, die beim Verdünnen mit Wasser durch Roth und Orange in Gelb übergeht.

Trotzdem die Verbindung zwei freie Amidogruppen enthält, besitzt sie nur schwach basische Eigenschaften. Ihre wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Mineralsäuren roth; die Farbe verschwindet indess beim Verdünnen wieder; die in geringer Menge sich ausscheidenden Salze lösen sich in Wasser, unter Abspaltung der Säure, mit gelber Farbe.

Wie aus Vorstehendem ersichtlich, gelingt es ziemlich leicht, durch Einwirkung von Diacetyl auf Tetramidobenzol zwei Körper zu erhalten, und hat man es dabei ganz in der Hand, je nach den eingehaltenen Bedingungen nur den einen oder nur den anderen, oder auch beide zugleich zu erhalten, und gestattet der Umstand, dass der eine in heissem Wasser leicht, der andere dagegen darin ganz unlöslich ist, eine bequeme Trennung der beiden Verbindungen.

Acetylderivat des Monochinoxalins.

$C_{14} H_{16} N_4 O_2$.

Essigsäureanhydrid wirkt ziemlich leicht auf den zuletzt beschriebenen Körper ein unter Bildung eines Acetylderivates. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid längere Zeit gekocht. Zunächst schlug die Farbe des Körpers in Weiss um, bei längerem Erhitzen entstand eine klare, gelbe Lösung und beim Verdünnen mit Wasser setzte sich ein gelbes Oel zu Boden. Nach kräftigem Schütteln und nachdem die überschüssige Säure grösstentheils abgestumpft war, erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei gelblichweisser, seidenglänzender Nadeln. Dieselben lösen sich in Wasser nur wenig, dagegen werden sie von verdünnter Essigsäure und von Alkohol beim Erwärmen ziemlich leicht aufgenommen und krystallisiren daraus in Gestalt langer seidenglänzender, an den Enden büschelförmig verzweigter Nadeln von gelblichweisser Farbe.

Die bei 100° getrocknete Substanz besitzt die Zusammensetzung:

$C_{14} H_{16} N_4 O_2$.

0,2215 gr Substanz gaben 0,5025 gr CO_2 und 0,1240 gr H_2O,

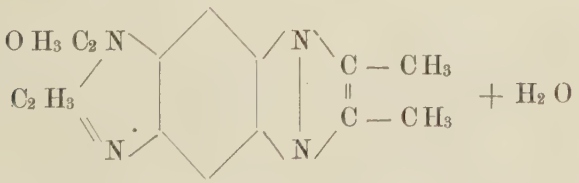
0,1814 gr Substanz gaben bei 748 mm Druck und bei 15° 32,0 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C = 61,76 %	61,87	— %
H = 5,88 %	6,21	— %
O = 11,77 %	—	— %
N = 20,59 %	—	20,68 %
100,00 %		

Die Frage, ob der Körper ein Diacetylderivat sei, oder ob, was eigentlich wegen der Orthostellung der beiden Amidogruppen zu erwarten, eine sogenannte acetylirte *Anhydrobase* vorliege, in welchem Falle man, um auf die Zusammensetzung der Bruttoformel zu kommen, ein Molekül Wasser annehmen müsste, konnte leider mit völliger Sicherheit nicht entschieden werden.

Die Verbindung löst sich in verdünnten Alkalien beim Erwärmen ziemlich leicht und beim Erkalten scheiden sich gelbe, seidenglänzende Nadeln aus, die schon aus ihrem Aussehen schliessen lassen, dass sie weder unverändertes Acetylderivat, noch auch das freie Diamidochinoxalin sind.

Es scheint demnach nur theilweise Verseifung eingetreten zu sein, was bis zu einem gewissen Grade dafür spricht, dass eine Anhydrobase von der Constitution:

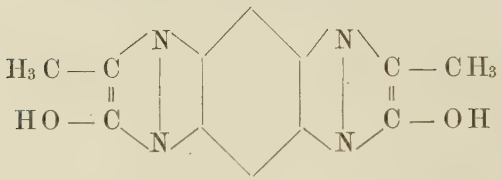


gleich *„Acetylmonoaethenyldiamidodimethylchinoxalin"* vorliege.

Für diese Auffassung spricht ausserdem die Basicität des Verseifungsproduktes. Die alkoholische oder wässerige Lösung desselben färbt sich auf Zusatz von Mineralsäuren intensiv roth und beim Stehen scheidet sich das betr. Salz in Form rothgelber, glänzender Blättchen aus.

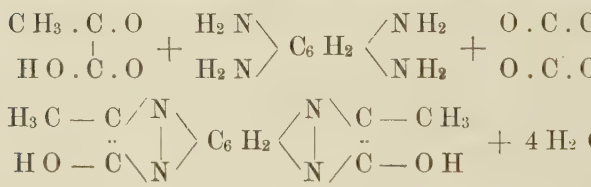
Brenztraubensäure und Tetramidobenzol.

Dimethyldioxydichinoxalin.



Brenztraubensäure tritt bekanntlich als Ketonsäure ziemlich leicht mit o-Diaminen zusammen unter Bildung azinartiger Verbindungen.

Mit Tetramidobenzol reagirt sie nach der Gleichung:



d. h. unter Bildung eines Dichinoxalins. Zur Darstellung wurden 5 gr Tetramidobenzol in concentrirter wässeriger Lösung mit 10 gr essigsauren Natrons versetzt, ein genügender Ueberschuss von Brenztraubensäure hinzugegeben und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit nahm zunächst eine gelbrothe Farbe an und nach einiger Zeit schied sich ein orangegelber, flockiger Niederschlag in reichlicher Menge aus. Der erhaltene Körper ist in allen indifferenten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Mit ziemlicher Leichtigkeit wird er dagegen von Alkalien mit gelber Farbe und prachtvoll gelbgrüner Fluorescenz aufgenommen; beim Stehen krystallisirt aus der Lösung das betr. Salz in Gestalt gelber schimmernder Blättchen.

Auf Zusatz von Säuren zur Lösung der Salze fällt das freie Chinoxalin als gelber voluminöser Niederschlag aus.

Der Körper wurde durch mehrmaliges Lösen in verdünnter Kalilauge und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_{12} H_{10} N_4 O_2$.

0,1714 gr Substanz gaben 0,3720 gr CO_2 und 0,0742 gr H_2O,

0,1915 gr Substanz gaben 0,4150 gr CO_2 und 0,0810 gr H_2O,

0,1494 gr Substanz gaben bei 735 mm Druck und bei 22,0° 30,50 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 50,50 %	59,10	59,19	— %
H = 4,14 %	4,69	4,80	— %
O = 13,22 %	—	—	— %
N = 23,14 %	—	—	22,95 %
100,00 %			

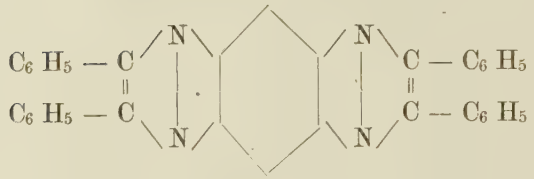
Das Verhalten des Körpers gegen Alkalien beweist zur Genüge, dass er saure Eigenschaften besitzt, dass ihm demnach die oben angedeutete Constitution zukommt.

Beim Erhitzen sublimirt er unter theilweiser Zersetzung und unter Bildung eines gelben Anfluges.

Schwefelsäure löst ihn mit gelber Farbe, die beim Verdünnen sich nicht ändert. Die *Alkalisalze* lösen sich in Wasser mit gelber Farbe und schön grüner Fluorescenz. Fügt man zur Lösung diejenige eines Kalk- oder Barytsalzes, so fällt das Kalk- bezw. Barytsalz der Verbindung in Gestalt eines fein krystallinischen Niederschlages von gelber Farbe aus, der in Wasser, selbst in heissem, nur wenig löslich ist.

Benzil und Tetramidobenzol.

Tetraphenyldichinoxalin.



$= C_{34} H_{22} N_4.$

Benzil, dem als Orthodiketon die Formel:

$$C_6 H_5 . CO$$
$$|$$
$$C_6 H_5 . CO$$

zukommt, reagirt, wie zu erwarten, gleichfalls leicht auf Tetramidobenzol unter Bildung eines Dichinoxalins.

Zur Darstellung desselben wurde eine concentrirte Lösung salzsauren Tetramidobenzols mit der entsprechenden Menge essigsauren Natrons versetzt und zu der erwärmten Flüssigkeit eine alkoholische Lösung von zwei Molekülen Benzil hinzugefügt; sofort schied sich ein dicker Brei gelbrother Nadeln aus.

Nachdem ich nun mit Alkohol verdünnt hatte, erhitzte ich längere Zeit auf dem Wasserbade, filtrirte ab und wusch mit 50 % Weingeist aus, wobei der Niederschlag eine rein gelbe Farbe annahm.

Der neue Körper löst sich in Eisessig beim Erwärmen leicht mit grüner Farbe, die nach kurzer Zeit, oft schon beim Kochen, plötzlich in Gelb übergeht, worauf der Körper fast vollständig wieder in Form gelber durchsichtiger, rhombischer Prismen auskrystallisirt, die gewöhnlich an den Enden büschelförmig verzweigt sind. Die Krystalle zeigen ausserordentlichen Glanz und starkes Lichtbrechungsvermögen.

Die Analyse der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigten und bei 100° getrockneten Verbindung

bestätigte auch hier die Vermuthung, dass ein Dichinoxalin mit obiger Constitution vorliege.

0,2465 gr Substanz gaben 0,7610 gr CO_2 und 0,1160 gr H_2O,

0,2330 gr Substanz gaben 0,7155 gr CO_2 und 0,1100 gr H_2O,

0,1920 gr Substanz gaben bei 732 mm Druck und bei 19,0° 19,20 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{34}H_{22}N_4$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 83,92 %	83,75	84,19	— %
H = 4,53 %	5,24	5,23	— %
N = 11,55 %	—	—	11,43 %
100,00 %			

Der Körper löst sich in reinem Zustande nur äusserst schwierig, fügt man aber dem Lösungsmittel einige Tropfen Salzsäure bei, so nimmt dasselbe (z. B. Eisessig) eine intensiv dunkelgrüne Farbe an und es entsteht fast momentan eine klare Lösung. Der ursprüngliche, ungereinigte Körper ist desshalb ohne Zweifel eine salzartige Verbindung, die von Eisessig mit grüner Farbe gelöst wird; längeres Erhitzen der Lösung bewirkt unter Gelbwerden derselben die Abscheidung des freien Chinoxalins. In Alkohol ist dasselbe nahezu unlöslich, ziemlich leicht löst es sich dagegen in heissem Benzol, aus welchem es beim Erkalten in Gestalt glänzender gelber Prismen krystallisirt.

Schwefelsäure löst den Körper mit tiefblauer Farbe, die beim Verdünnen durch Violett, Roth und Orange in Gelb übergeht, wobei die Verbindung wieder unverändert abgeschieden wird.

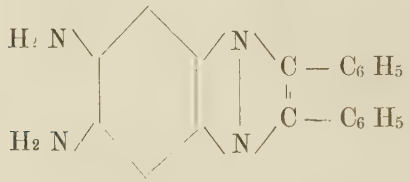
Sie besitzt, ihrem Azincharakter gemäss, nur schwach basische Eigenschaften; sie löst sich in Salzsäure und Salpetersäure nur spurenweise mit rother Farbe, beim Verdünnen mit viel Wasser kehrt die gelbe Färbung wieder.

Beim Eintragen in rauchende Salpetersäure geht sie mit Leichtigkeit in Lösung und beim Verdünnen mit dem gleichen Volum Wasser scheidet sich ein *Nitroprodukt* in Gestalt gelber, in Alkohol löslicher Blättchen aus.

Bei längerem Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf ca. 100° bildet sich eine *Sulfosäure*, deren Natronsalz orangeroth gefärbt ist.

Der Körper schmilzt bei 289° und sublimirt beim Erhitzen in Form langer gelber Nädelchen von starkem Glanze.

Diamidodiphenylchinoxalin.



$= C_{20} H_{16} N_4.$

Fügt man zu der bei der Darstellung des eben beschriebenen Körpers erhaltenen, von demselben abfiltrirten Lösung, die stark grüne Fluorescenz zeigt, Wasser, so scheidet sich ein flockiger orangegelber Niederschlag ab, der sich nach kurzer Zeit krystallinisch zu Boden setzt.

Da derselbe, seinem Ansehen und Verhalten nach, kein unverändertes Benzil war, so lag die Vermuthung nahe, dass er das einseitige Chinoxalin aus Tetramidobenzol und Benzil sei. Ich suchte desshalb den Körper in grösserer Menge darzustellen, was in der folgenden Weise gelang:

5 gr salzsaures Tetramidobenzol wurden mit 10 gr essigsaurem Natron versetzt und zu der mit etwas Alkohol versetzten Lösung eine alkoholische Lösung von ca. 4 gr (= ein Molekül) Benzil gegeben. Auch hier erstarrte die Flüssigkeit sofort zu einem Brei gelbrother Nadeln, die gleich abfiltrirt und mit 50 % Weingeist abgewaschen wurden, wobei sie eine rein gelbe Farbe annahmen. Der neue Körper löste sich zum Unterschied von dem anderen in Alkohol äusserst leicht mit gelber Farbe und schöner, hellgrüner Fluorescenz und beim Versetzen mit dem gleichen Volum Wasser schied sich die Verbindung wieder in Gestalt eines voluminösen krystallinischen Niederschlages aus.

Da der Körper basische Eigenschaften besitzt und mit Säuren leicht Salze bildet, so benutzte ich dies, um ihn von noch unverändertem Benzil, mit welchem er gleiche Löslichkeit gemein hat, zu trennen.

Zu dem Zwecke wurde er in kaltem Alkohol gelöst, etwas Wasser hinzugefügt, eine geringe Ausscheidung abfiltrirt und das Filtrat mit einem Ueberschuss verdünnter Salpetersäure versetzt; die Flüssigkeit nahm eine intensiv rothe Farbe an, und beim Stehen krystallisirte das Salz in Form rothbrauner glänzender Blättchen aus.

Dieselben lösen sich ziemlich leicht in warmem Alkohol mit der Farbe und Fluorescenz der freien Base unter Abspaltung der Säure; auf Zusatz von Wasser fällt diese wieder krystallinisch aus. Der Körper wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus 50 %igem Weingeist weiter gereinigt und analysirt. Die Analyse bestätigte vollkommen die Vermuthung, dass er ein diamidirtes Monochinoxalin von angegebener Constitution sei.

0,1895 gr Substanz gaben 0,5385 gr CO_2 und 0,0985 gr H_2O,

0,2330 gr Substanz gaben 0,6610 gr CO_2 und 0,1180 gr H_2O,

0,1640 gr Substanz gaben bei 738,0 mm Druck und bei 17,0° 26,0 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_4$:	Gefunden: I.	II.	III
C = 76,92 %	77,47	77,34	— %
H = 5,13 %	5,77	5,62	— %
N = 17,95 %	—	—	18,21 %
100,00 %			

Der Körper besitzt, wie angegeben, basische Eigenschaften; er bildet mit Säuren Salze, die schön krystallisiren und eine braunrothe Farbe zeigen.

Dieselben sind jedoch auffallender Weise sehr unbeständig; versucht man sie zu lösen, so verlieren sie, falls das Lösungsmittel Wasser ist, ihre rothe Farbe und es wird das in Wasser unlösliche gelbe Chinoxalin zurückgebildet. In Alkohol lösen

sie sich, wie schon erwähnt, ebenfalls unter Abspaltung der Säure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Die Basicität ist demnach nur eine geringe, eine Eigenthümlichkeit, die alle o-diamidirten Chinoxaline bezw. Eurhodine gemein zu haben scheinen. In reinem Zustande krystallisirt der Körper aus 50 %igem Weingeist in Gestalt langer rosettenförmig gruppirter Blättchen von starkem Glanze.

Er schmilzt bei 245° und sublimirt in Form kleiner, gelber Nädelchen.

Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, zeigt die Reaction zwischen Benzil und Tetramidobenzol völlige Analogie mit derjenigen zwischen Diacetyl und Tetramidobenzol, indem man auch hier durch geeignete Wahl der Bedingungen den einen oder den anderen Körper vorzugsweise erhalten kann. Es gelingt jedoch nicht, wie dort, nur den einen oder nur den anderen zu erhalten, indem stets beide Körper, wenn auch der eine in bedeutend geringerer Menge, entstehen.

Diese Eigenschaft setzte der Reinigung der zuletzt beschriebenen Verbindung bedeutende Hindernisse entgegen, da ausser Benzil auch das Dichinoxalin etwas in Alkohol löslich ist und aus diesem Grunde sehr schwer entfernt werden konnte.

Acetylderivat des Monochinoxalins.

$C_{22}\ H_{17}\ N_4\ (C_2\ H_3\ O) + 2\ H_2\ O.$

Erhitzt man das eben beschriebene Diamidodiphenylchinoxalin mit Essigsäureanhydrid, so entsteht eine klare, gelbe Lösung und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Reactionsprodukt als gelblichweisser, flockiger Niederschlag aus. Derselbe löst sich in 50 %igem Weingeist beim Erwärmen ziemlich leicht mit gelblicher Farbe und blauvioletter Fluorescenz und krystallisirt aus der Lösung in Gestalt kleiner gelblicher glänzender Blättchen.

Die Analyse der auf diese Art gereinigten Substanz bestätigte die oben angegebene Bruttoformel:

0,1960 gr Substanz gaben 0,4980 gr CO_2 und 0,1020 gr H_2O,

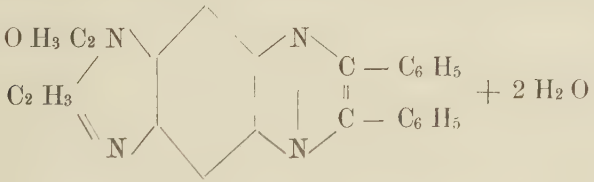
0,1920 gr Substanz gaben 0,4885 gr CO_2 und 0,0935 gr H_2O,

0,1680 gr Substanz gaben bei 749 mm Druck und bei 16,0° 20,0 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 69,56 %	69,29	69,38	— %
H = 5,31 %	5,77	5,41	— %
O = 11,60 %	—	—	— %
N = 13,53 %	—	—	13,91 %
100,00 %			

Es bleibt an sich auch hier fraglich, ob der Körper wirklich ein Diacetylderivat, oder eine acetylirte Anhydrobase, in welchem Falle man zwei Moleküle Wasser annehmen müsste, ist.

Aus der Analogie der Entstehungsweise mit derjenigen des entsprechenden, oben beschriebenen Körpers aus dem Diamidodimethylchinoxalin, sowie aus den dort entwickelten Gründen lässt sich mit ziemlicher Sicherheit schliessen, dass der letztere Fall vorliegt, dass also der Körper die Constitution:



besitzt, eine Annahme, die bis zu einem gewissen Grade durch seine Eigenschaften, z. B. sein Verhalten gegen Alkali, gerechtfertigt erscheint, indem er durch letzteres nur theilweise verseift wird.

Ausser den bis jetzt beschriebenen Chinoxalinen sind im Verlaufe dieser Arbeit noch solche aus Tetramidobenzol einerseits und Glyoxal, β-Naphtochinon und Rhodizonsäure andererseits dargestellt worden. Da diese Körper jedoch mehr oder

weniger unansehnlicher Natur waren, da sie ausserdem wegen ihrer Unlöslichkeit nicht in krystallinischen Zustand übergeführt und auch sonst auf keine Weise gereinigt werden konnten, so ergaben die Analysen keine befriedigenden Resultate, wesshalb sie hier auch nur erwähnt werden sollen.

Der mit Glyoxal entstehende Körper bildet ein braunes, amorphes Pulver, das sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe löst; durch Verdünnen wird dieselbe nicht verändert.

Die Verbindung mit β-Naphtochinon bildet ein amorphes braunviolettes Pulver, das von Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe gelöst wird.

Der Körper mit Rhodizonsäure endlich stellt, je nach der Dauer der Reaction, ein braunes oder ein olivgrünes Pulver dar; es löst sich in Schwefelsäure mit schön violetter Farbe, die beim Verdünnen in Roth übergeht.

Wie in der Einleitung schon angedeutet, sollen in dem nun folgenden Theile dieser Abhandlung einige weitere, beachtenswerte Reactionen des Tetramidobenzols einer näheren Betrachtung unterzogen werden.

Essigsäureanhydrid und Tetramidobenzol.

In der mehrfach citirten Abhandlung von Nietzki und Hagenbach sprechen die beiden Forscher die Ansicht aus, dass es voraussichtlich nicht gelingen werde, vom Tetramidobenzol durch weiteres Acetyliren und Nitriren zum *Hexamidobenzol* zu gelangen, da durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Tetramidobenzol als einem o-Diamin eine Anhydrobase entstehen müsse.

Ich führte nun diese Reaction aus, um festzustellen, ob dieselbe wirklich in der angegebenen Weise verlaufe und kam dabei zu einem unerwarteten Resultate. 5 gr salzs. Tetramidobenzol wurden mit der gleichen Menge essigsauren Natrons innig vermischt, die Masse mit etwas Eisessig angeschlemmt und ein genügender Ueberschuss Essigsäureanhydrid hinzugegeben.

Die Masse erwärmte sich dabei sehr stark, was auf eine energische Reaction schliessen liess.

Nun wurde längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, wobei der entstandene zähe Brei nach und nach eine rein weisse Farbe annahm. Nachdem keine Veränderung mehr wahrzunehmen war, wurde mit Wasser verdünnt und filtrirt.

Der erhaltene Körper löst sich in Wasser und Alkohol nur schwierig; verdünnte Essigsäure löst ihn dagegen ziemlich leicht und beim Erkalten krystallisirt er daraus in Gestalt langer weisser Nadeln von seidenartigem Glanz; daneben finden sich jedoch, wenn in der beschriebenen Weise verfahren wurde, kleinere, an den Enden büschelförmig verzweigte Nadeln.

Die Analyse der Substanz bestätigte die Vermuthung, dass hier kein einheitliches Produkt vorliege, indem der Stickstoffgehalt stets um ein Procent und darüber zu hoch gefunden wurde.

Es wurde desshalb ein neuer Versuch angestellt und dabei mit einem grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid längere Zeit am Rückflusskühler gekocht und das Produkt, wie früher, aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt.

Es zeigte sich nun, wie erwartet, nur der eine, in kurzen, büschelförmig verzweigten Nadeln krystallisirende Körper.

Die Analyse der bei hundert Grad getrockneten Substanz ergab Zahlen, die genügend scharf auf die Bruttoformel:

$$C_{14}\,H_{18}\,N_4\,O_4$$

stimmen.

0,2112 gr Substanz gaben 0,4228 gr CO_2 und 0,1220 gr H_2O,

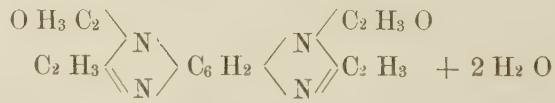
0,1864 gr Substanz gaben 0,3765 gr CO_2 und 0,1085 gr H_2O,

0,1864 gr Substanz gaben bei 732,9 mm Druck und bei 12,0° 30,2 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 54,90 %	54,59	55,08	— %
H = 5,88 %	6,41	6,46	— %
O = 20,92 %	—	—	— %
N = 18,30 %	—	—	18,75 %
100,00 %			

Diese Bruttoformel entspricht einem Tetraacetyltetramidobenzol.

Da der Körper jedoch begreiflicherweise eine diacetylirte Anhydroverbindung von der Zusammensetzung:



sein konnte, in welchem Falle man, um auf die Bruttozusammensetzung zu kommen, zwei Moleküle Wasser annehmen müsste, so wurde zunächst eine Essigsäurebestimmung vorgenommen.

Zu dem Zwecke wurde ca. 1 gr Substanz mit 30 %iger Natronlauge kurze Zeit gekocht, die entstandene klare Lösung

mit überschüssiger Phosphorsäure versetzt und die Essigsäure im Dampfstrom abdestillirt. Das Destillat wurde mit Normalnatronlauge titrirt:

Angewandte Substanzmenge 1,1180 gr,
verbrauchte Normallauge 10,917 ccm Essigsäure = 58,55 %.

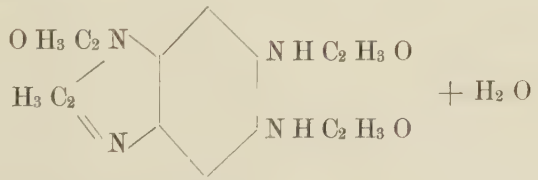
Merkwürdigerweise ergab nun die Essigsäurebestimmung weder für eine Tetraacetylverbindung, noch für den oben angedeuteten Körper stimmende Werthe.

Erstere verlangt nämlich 78,43 %, der letztere dagegen 39,18 %, während 58,55 % gefunden wurden.

Mit Bezug darauf bleibt wohl nur die Annahme übrig, dass durch kochendes, verdünntes Alkali nur 3 Acetylgruppen in Form von Essigsäure abgespalten werden; die so berechnete Essigsäuremenge stimmt denn in der That mit der gefundenen ziemlich genau überein:

Berechnet:	Gefunden:
58,82 %	58,55 %

Mit Rücksicht darauf käme dem Körper vielleicht die Constitution:



zu.

Die Essigsäurebestimmung allein konnte hier nicht entscheiden, und ich versuchte desshalb, den bei der Verseifung entstehenden Körper zu isoliren, um aus seiner Zusammensetzung auf diejenige des ursprünglichen zu schliessen.

Da beim Behandeln mit Kali- oder Natronlauge kein einheitliches Produkt zu erhalten war, so wurde als Verseifungsmittel conc. Salzsäure genommen und dabei folgendes Resultat erhalten: Erwärmt man den Körper mit conc. Salzsäure, so löst er sich sehr leicht und aus der Lösung scheidet sich sehr bald ein krystallinischer weisser Niederschlag ab. Derselbe löst sich in Wasser äusserst leicht und fällt beim Einleiten von Salzsäuregas wieder in Gestalt weisser Blättchen aus.

Dieselben sind nun, wie die Untersuchung ergeben hat, weiter nichts, als das salzsaure Salz des Tetramidobenzols und zwar das 4 säurige Salz:

0,1830 gr Substanz gaben bei 723,5 mm Druck und bei 20° 32,60 ccm Stickstoff.

Bei einer Chlorbestimmung gaben 0,1940 gr Substanz 0,3870 gr Ag Cl.

Berechnet für $C_6H_2(NH_2)_4\,4\,HCl$:	Gefunden: I.	II.
N = 19,80 %	19,80	— %
Cl = 50,02 %	—	49,52 %

Da der Körper alle für Tetramidobenzol charakteristischen Eigenschaften zeigt, so kann über seine völlige Identität mit demselben kein Zweifel herrschen.

Wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, tritt also beim Behandeln des Acetylderivates mit conc. Salzsäure vollständige Verseifung desselben zu Tetramidobenzol ein.

Wenn es somit auch auf diesem Wege nicht gelang, einen direkten Beweis für die Constitution der Verbindung zu erbringen, so geht aus dem Gesagten wenigstens hervor, dass die Reaction zwischen Tetramidobenzol und Essigsäureanhydrid nicht so einfach verläuft, wie man dies wohl erwarten sollte.

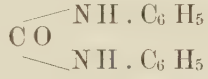
Höchstwahrscheinlich entsteht dabei zunächst ein Tetraacetylderivat, das sich beim längeren Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in eine acetylirte Anhydrobase verwandelt.

Die leichte Verseifbarkeit des Körpers durch conc. Salzsäure könnte vielleicht benutzt werden, um durch weitere Einführung von Nitrogruppen zum *Hexamidobenzol* zu gelangen.

Da jedoch beim Eintragen in Salpetersäurehydrat der grösste Theil der Substanz zerstört wird, so gelang es bis jetzt noch nicht, grössere Mengen eine Nitroproduktes zu erhalten.

Phenyldicarbamid.

Durch Einwirkung von Phosgengas auf Amine entstehen bekanntlich substituirte Harnstoffe, z. B.



Diphenylharnstoff

aus Anilin und $CO\,Cl_2$.

Ich versuchte nun, diese Reaction auf das Tetramidobenzol anzuwenden und dadurch zu einem sogenannten Diharnstoff zu gelangen nach der Gleichung:

$$CO\,Cl_2 + \begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix}\!\!\rangle C_6H_2 \langle\!\! \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + Cl_2\,CO =$$

$$CO \langle\!\! \begin{matrix} HN \\ HN \end{matrix}\!\!\rangle C_6H_2 \langle\!\! \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}\!\!\rangle CO + 4\,HCl.$$

In der That reagirt Phosgengas ziemlich leicht auf Tetramidobenzol im Sinne obiger Gleichung ein.

In eine mässig verdünnte Lösung von Tetramidobenzol wurde längere Zeit ein langsamer Strom von $CO\,Cl_2$ eingeleitet; die Flüssigkeit erwärmte sich dabei ziemlich stark und nach kurzer Zeit schied sich ein graulichweisser flockiger Niederschlag aus.

Der neue Körper stellt getrocknet ein fast weisses amorphes Pulver dar, welches in allen indifferenten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist.

Er löst sich jedoch sehr leicht in verdünnter Kalilauge schon in der Kälte mit gelbgrüner Farbe und fällt auf Zusatz von Säuren fast vollständig wieder aus.

Da aber auch auf diesem Wege, nämlich durch mehrmaliges Lösen in Kalilauge und Ausfällen mit Salzsäure keine vollständige Reinigung gelang, so ergaben die Analysen nur annähernd richtige Resultate, wenigstens für den Stickstoff.

0,1986 gr Substanz gaben 0,3695 gr CO_2 und 0,0620 gr H_2O,

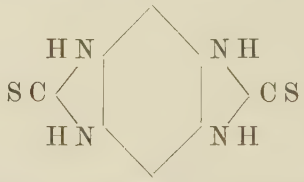
0,2068 gr Substanz gaben bei 727,0 mm Druck und bei 18,0° 53,0 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_8 H_6 N_4 O_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 50,53 %	50,79	— %
H = 3,16 %	3,47	— %
O = 16,84 %	—	— %
N = 29,47 %	—	28,89 %
100,00 %		

Wie aus seinem Verhalten gegen Alkalien hervorgeht, besitzt der Körper saure Eigenschaften.

Er löst sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe und wird aus der Lösung beim Verdünnen mit Wasser wieder abgeschieden.

Phenyldisulfocarbamid.



Analog dem Phosgen wirkt auch Schwefelkohlenstoff auf Tetramidobenzol ein unter Bildung eines *Disulfharnstoffes*; die Reaction verläuft jedoch weniger glatt und das entstehende Produkt ist auch nur unansehnlicher Natur.

Zur Darstellung wurde eine conc. Lösung von salzsaurem Tetramidobenzol mit der entsprechenden Menge essigsauren Natrons versetzt, ein genügender Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff in alkoh. Lösung hinzugefügt und längere Zeit am Rückflusskühler gekocht.

Die Flüssigkeit nahm dabei eine intensiv rothe Färbung an, welche, wie später ausgeführt werden soll, auf der Einwirkung von Luftsauerstoff auf Tetramidobenzol in essigsaurer

Lösung beruht, und nach einiger Zeit schied sich ein grauvioletter, flockiger Niederschlag aus, dessen Menge jedoch in keinem Verhältnisse zum angewandten Tetramidobenzol stand. Der erhaltene Körper ist in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber ebenfalls leicht in Kalilauge und wird durch Säuren wieder abgeschieden.

Eine vollständige Reinigung des Körpers auf diesem Wege gelang jedoch hier noch weniger, als bei der vorher beschriebenen Verbindung, weshalb auch die Analysen nur annähernde Werthe ergaben:

0,1750 gr Substanz gaben bei 750 mm Druck und bei 16,0° 36,30 ccm Stickstoff.

0,2505 gr Substanz gaben 0,4945 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_6N_4S_2$:	Gefunden: I.	II.
S = 28,82 %	27,23	— %
N = 25,22 %	—	24,30 %

Der Körper besitzt, wie aus seinem Verhalten gegen Alkalien hervorgeht, saure Eigenschaften.

Schwefelsäure löst ihn mit gelber Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheidet er sich wieder als bläulichweisser, käsiger Niederschlag ab.

Farbstoff aus Tetramidobenzol.

Durch Einwirkung von Eisenchlorid auf Tetramidobenzol haben Nietzki und Hagenbach im Verlaufe der mehrfach erwähnten Arbeit einen Imidkörper, das *Diamidodiimidobenzol*:

$$C_6 H_2 (N H_2)_2 (N H)_2$$

erhalten.

Das salzsaure Salz desselben bildet braune, das salpetersaure grüne Nadeln; durch Versetzen ihrer Lösung mit Alkali, oder auch durch Behandeln von Tetramidobenzolchlorhydrat mit verdünnter Kalilauge erhält man die freie Base, die gelbbraune Blättchen bildet und durch Reduction leicht wieder in Tetramidobenzol zurückverwandelt wird.

Lässt man nun auf Tetramidobenzol andere Oxydationsmittel, z. B. Luftsauerstoff in essigsaurer Lösung einwirken, so verläuft die Reaction, wie gleich näher ausgeführt werden soll, in ganz anderer Richtung und führt zu einem Produkt, das von dem genannten Diamidodiimidobenzol gänzlich verschieden ist.

Fügt man zu einer wässerigen Lösung von salzsaurem Tetramidobenzol eine zur Bindung der Salzsäure genügende Menge essigsauren Natrons und erwärmt, so bemerkt man, besonders beim Schütteln, dass sich die Flüssigkeit intensiv roth färbt und beim Stehen krystallisiren aus derselben lange grüne, metallglänzende Nadeln in ziemlicher Menge.

Dieselben stellen das essigsaure Salz eines neuen Körpers vor, welcher, wie die nähere Untersuchung ergab, durch Condensation mehrerer Moleküle Tetramidobenzol unter Stickstoffaustritt und gleichzeitiger Oxydation durch den Luftsauerstoff entsteht. Zur Darstellung erwies sich folgendes Verfahren als das vortheilhafteste:

10 gr salzsaures Tetramidobenzol wurden in conc. wässeriger Lösung mit 20 gr essigsaurem Natron versetzt, die Flüssigkeit bis fast zum Sieden erhitzt und nun ein langsamer Luftstrom ca. 2—3 Stunden durch dieselbe geleitet. Sehr bald schon schieden sich aus der intensiv roth gefärbten Lösung die erwähnten grünen Nadeln in reichlicher Menge aus; dieselben können durch Lösen in heissem Wasser und Versetzen mit Essigsäure leicht umkrystallisirt werden.

Fügt man zu der Lösung des essigsauren Salzes andere Säuren, so fallen die betr. Salze nieder, die mit Ausnahme des salzsauren in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Die denselben zu Grunde liegende Base erhält man auf Zusatz von Alkali zur Lösung der Salze in Form eines hellbraunen krystallinischen Niederschlages.

Sie löst sich in Wasser und Alkohol nur sehr schwer; aus Wasser krystallisirt sie in Form von langen, braunen Nadeln mit violettem Flächenschimmer.

Es gelang jedoch nicht, den Körper durch Umkrystallisiren aus Wasser vollständig zu reinigen, weshalb nach einem anderen Lösungsmittel gesucht und dieses im Anilin gefunden wurde.

Die Base löst sich in demselben beim Kochen ziemlich leicht mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz und krystallisirt daraus in Gestalt langer gelber, durchsichtiger Prismen von starkem Lichtbrechungsvermögen.

Dieselben stellen jedoch nicht die freie Base vor, sondern enthalten Krystallanilin, das sich beim Abwaschen mit Alkohol grösstentheils entfernen lässt, wobei die Prismen zu einem feinkrystallinischen braunen Pulver zerfallen. Der Körper wurde nun mehrmals aus Anilin umkrystallisirt und, da sich das Krystallanilin durch Alkohol nicht vollständig entfernen lässt, durch Lösen in wenig Eisessig, Verdünnen mit Wasser und Ausfällen mit Alkali davon befreit. Auf diese Weise erhält man ein vollkommen reines Produkt.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben Zahlen, welche genügend scharf auf die Bruttoformel $C_{12}H_{12}N_6$ stimmten.

0,2045 gr Substanz gaben 0,4485 gr CO_2 und 0,1075 gr H_2O,

0,2075 gr Substanz gaben 0,4515 gr CO_2 und 0,1000 gr H_2O,

0,1567 gr Substanz gaben bei 738 mm Druck und bei 20,0° 48,60 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{12}H_{12}N_6$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 60,00 %	59,80	59,35	— %
H = 5,00 %	5,81	5,35	— %
N = 35,00 %	—	—	35,24 %
100,00 %			

Da die Frage nach der Constitution der Verbindung einer näheren Erörterung bedarf, so soll dieselbe am Schlusse der Abhandlung ihren Platz finden und hier nur die Eigenschaften der Base kurz beschrieben werden.

Wie angegeben, krystallisirt dieselbe aus Anilin mit Krystallanilin; es ist deshalb anzunehmen, dass die bei der Analyse der aus Wasser umkrystallisirten Base erhaltenen zu niedrigen Zahlen auf einen Gehalt an Krystallwasser zurückzuführen sind; dieselben stimmen nämlich ziemlich genau auf die Formel $C_{12}H_{12}N_6 + {}^1/_2 H_2O$.

Berechnet für $C_{12}H_{12}N_6 + {}^1/_2 H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 57,83 %	57,42	57,82	— %
H = 5,22 %	5,61	5,95	— %
O = 3,22 %	—	—	— %
N = 33,73 %	—	—	33,16 %
100,00 %			

Aus Alkohol krystallisirt die Base in Gestalt grosser rhombischer Krystallblätter von grüner Farbe und stark metallischem Glanze, die ebenfalls Krystallalkohol enthalten.

In Eisessig löst sie sich mit blauvioletter Farbe, die beim Erwärmen in Roth übergeht; beim Erkalten kehrt die frühere Färbung wieder zurück.

Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe, die beim Verdünnen zunächst in Blau, dann durch Violett und Roth in Gelb übergeht.

Beim Erhitzen über 100° färbt sich der Körper unter Zersetzung dunkelgrün; er verliert dabei Stickstoff in Form von Ammoniak. Der Verlust beträgt bei 130° etwa 5% und die zurückbleibende Substanz entspricht, bei dieser Temperatur bis zu konstantem Gewicht getrocknet, der Formel $C_{12} H_9 N_5$.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N = 30,39 %	30,00	30,28 %

Die Base bildet mit Säuren mehrere Reihen von Salzen, die mit Ausnahme des salzsauren und des essigsauren in Wasser schwer löslich sind. Sie zeigen sämmtlich starken Metallglanz und Dichroismus, indem sie im auffallenden Lichte meist grün, im durchfallenden Lichte dagegen blauviolett erscheinen.

Sie sind jedoch auffallend unbeständig und werden schon durch viel Wasser und Alkohol zersetzt.

Sie lösen sich in diesen Mitteln mit intensiv rother Farbe und schön rothgelber Fluorescenz; verdünnt man die Lösung stark, so schlägt die Farbe plötzlich in eine gelbe um, indem die Base in Freiheit gesetzt wird.

Eine solche verdünnte Lösung färbt Seide und Wolle schön rosaroth; setzt man die gefärbten Stoffe Salzsäuredämpfen aus, so geht die rothe Färbung in eine blaue über, doch kehrt sie beim Waschen mit Wasser wieder zurück.

Fügt man zu einer heissen essigsauren Lösung der Base viel Salzsäure, so krystallisirt beim Stehen das *salzsaure* Salz in Gestalt kupferrother glänzender Blättchen aus. Löst man dieselben in heissem Wasser, so erhält man beim Erkalten ein mindersäuriges Salz in Form langer, blaugrüner Nadeln.

Das *Sulfat* erhält man auf Zusatz von Schwefelsäure zur essigsauren Lösung der Base; es bildet glänzende grüne, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Nadeln. Zur Analyse verwendet wurde das

Nitrat,

$C_{12} H_{12} N_6$, 2 H NO_3 + 2 H_2O,

welches auf Zusatz von Salpetersäure zur Lösung des essigsauren Salzes in Gestalt eines krystallinischen, aus grünen Nadeln bestehenden Niederschlages erhalten wird. Es konnte nur über Aetzkalk und Schwefelsäure getrocknet werden, da es schon bei 50° Salpetersäure verliert.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2037 gr Substanz gaben 0,2720 gr CO_2 und 0,0945 gr H_2O,

0,2015 gr Substanz gaben 0,2685 gr CO_2 und 0,0925 gr H_2O,

0,2127 gr Substanz gaben bei 747 mm Druck und bei 14,0° 50,00 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{12} H_{12} N_6$, 2 H NO_3 + 2 H_2O:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 35,82 %	36,45	36,34	— %
H = 4,48 %	5,15	5,10	— %
O = 31,84 %	—	—	— %
N = 27,86 %	—	—	27,61 %
100,00 %			

Mit Platinchlorid bildet die Base ein schwer lösliches Doppelsalz, das getrocknet ein braunes, krystallinisches, metallglänzendes Pulver vorstellt.

Da, wie die Analysen gezeigt haben, seine Zusammensetzung eine sehr wechselnde ist, so bietet es keinerlei Anhaltspunkte für die Bestimmung der Molekulargrösse der Verbindung.

Acetylderivat,

$C_{12} H_8 N_6 (C_2 H_3 O)_4$.

Löst man die Farbstoffbase in wenig Eisessig, fügt Essigsäureanhydrid hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, so erhält man nach kurzer Zeit das *Acetylderivat* in Gestalt eines orangegelben, flockigen Niederschlages.

Da der Körper in allen indifferenten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist, so musste er direkt analysirt werden.

Die Analysen ergaben desshalb nur ein annäherndes Resultat; doch lässt dasselbe wenigstens erkennen, dass ein Tetraacetylderivat vorliegt.

0,1960 gr Substanz gaben 0,4140 gr CO_2 und 0,0980 gr H_2O,

0,1860 gr Substanz gaben 0,3935 gr CO_2 und 0,0970 gr H_2O,

0,1635 gr Substanz gaben bei 743 mm Druck und bei 16,0° 30,20 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{12}H_8N_6(C_2H_3O)_4$:		Gefunden: I.	II.	III.
C =	58,82 %	57,74	57,69	— %
H =	4,90 %	5,55	5,79	— %
O =	15,21 %	—	—	— %
N =	21,07 %	—	—	21,43 %
	100,00 %			

Der Körper löst sich beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge ziemlich leicht unter Verseifung und Rückbildung der Farbstoffbase.

Erwärmt man die Base mit etwas Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung, so wird die rothe Flüssigkeit entfärbt; beim Stehen an der Luft kehrt die Färbung jedoch bald wieder zurück.

Mit Benzil und Phenanthrenchinon, sowie mit anderen o-Diketonen vereinigt sich der Körper sehr leicht unter Bildung azinartiger Verbindungen, die äusserst schwer löslich oder unlöslich sind.

Der Körper mit Phenanthrenchinon bildet getrocknet ein feinkrystallinisches, grünes metallglänzendes Pulver.

Er löst sich in Schwefelsäure mit tiefblau-grüner Farbe, die beim Verdünnen durch Blau, Violett und Roth in Orange übergeht, wobei er wieder abgeschieden wird.

Das Azin mit Benzil bildet ebenfalls grüne stark metallglänzende Nadeln.

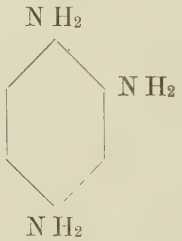
Dieselben lösen sich in Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe, die beim Verdünnen zunächst in Grün, dann durch Violett und Roth in Orange übergeht, wobei der Körper wieder abgeschieden wird.

Beide Verbindungen zeigen Dichroismus; sie sind im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden dagegen rothviolett.

Aus den bei ihrer Bildung verbrauchten Mengenverhältnissen der Componenten lässt sich schliessen, dass zwei Moleküle des betr. Diketons in Reaction getreten sind.

Die theoretischen Betrachtungen über die Constitution des beschriebenen Farbstoffes sollen, wie schon erwähnt, am Schlusse der Abhandlung folgen, nachdem ich vorher noch einen Körper beschrieben habe, der auf analoge Weise aus dem unsymmetrischen *Triamidobenzol* entsteht, und in seinen Eigenschaften mit jenem vollkommen übereinstimmt.

Das *unsymmetrische Triamidobenzol*, dem bekanntlich die Constitution:



zukommt, lässt sich sowohl aus dem von Ladenburg beschriebenen *Nitro-p-Thenylendiamin*, sowie aus *Chrysoidin* durch Spaltung bei der Reduktion erhalten.

Fügt man zu einer wässerigen Lösung von salzs. Triamidobenzol essigsaures Natron und erwärmt etwas, so tritt ebenfalls, besonders beim Schütteln, eine intensive Rothfärbung auf und beim Erkalten scheiden sich lange, blaugrüne, metallglänzende Nadeln aus.

Zur Darstellung derselben in grösserem Maassstabe wurde in derselben Weise verfahren, wie bei dem schon beschriebenen Körper:

5 gr salzs. Triamidobenzol wurden in mässig verdünnter wässeriger Lösung mit 8—10 gr essigsaurem Natron versetzt und in die schwach erwärmte Flüssigkeit ein langsamer Sauerstoffstrom längere Zeit hindurchgeleitet.

Sehr bald schon krystallisirten aus der rothen Lösung die genannten grünen Nadeln in ziemlicher Menge.

Die Ausbeute ist hier jedoch geringer und beträgt ungefähr 20% des angewendeten salzs. Triamidobenzols, während dieselbe beim Tetramidobenzol ca. 40% ausmacht.

Ausserdem giebt diese letztere Reaction nicht immer das gleiche Resultat, sondern hängt wesentlich von der Temperatur, bei welcher man Luft (oder Sauerstoff) durch die Flüssigkeit leitet, ab. In der angegebenen Richtung verläuft sie nämlich nur unter 50°; erhitzt man aber während der ganzen Dauer der Reaction auf dem Wasserbade, so scheiden sich dicke, blauschwarze Krusten eines höheren Condensationsproduktes ab. Dieser Körper löst sich in Eisessig nur schwierig mit blauer Farbe und fällt beim Verdünnen wieder aus.

In Schwefelsäure löst er sich ebenfalls mit tiefblauer Farbe, die sich beim Verdünnen nicht ändert.

Es wurde nun auch hier zunächst die freie Farbstoffbase dargestellt.

Man erhält dieselbe auf Zusatz von Alkali zur Lösung der Salze als braunen krystallinischen Niederschlag.

Sie löst sich in heissem Wasser etwas leichter, als die andere Base und krystallisirt daraus in baumförmig gruppirten braunrothen Nadeln mit violettem Flächenschimmer.

Sehr leicht löst sie sich in Alkohol, aus welchem sie durch Verdünnen mit dem gleichen Volum Wasser wieder abgeschieden werden kann.

Sowohl die alkoholische, als auch die wässerige Lösung zeigen schön gelbe Fluorescenz.

Zur Analyse wurde die Verbindung mehrmals aus 50%igem Weingeist umkrystallisirt und ergab dieselbe folgende Resultate:

0,1746 gr Substanz gaben 0,4080 gr CO_2 und 0,0900 gr H_2O,

0,1701 gr Substanz gaben 0,3957 gr CO_2 und 0,0800 gr H_2O,

0,1508 gr Substanz gaben bei 733 mm Druck und bei 20,0° 41,30 ccm Stickstoff.

Diese Zahlen deuten auf einen Körper, welcher eine Amidogruppe weniger enthält, als derjenige aus Tetramidobenzol:

Berechnet für $C_{12}H_{11}N_5$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 64,00 %	63,72	63,43	— %
H = 4,89 %	5,72	5,22	— %
N = 31,11 %	—	—	30,92 %
100,00 %			

Wie schon aus der analogen Entstehungsweise zu schliessen, zeigt die Base in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit der früher beschriebenen; sie unterscheidet sich von derselben hauptsächlich durch ihre grössere Löslichkeit, eine Eigenschaft, die auch ihren Salzen zukommt.

Auch geht ihr die Fähigkeit ab, mit Krystallalkohol und Krystallanilin zu krystallisiren.

Sie löst sich in Anilin äusserst leicht und scheidet sich nur sehr langsam wieder in Gestalt brauner Blättchen ab. Von Eisessig wird sie mit prächtig purpurrother Farbe gelöst, die sich beim Erwärmen nicht ändert.

Beim Erhitzen über 100° färbt sie sich ebenfalls dunkelgrün unter partieller Zersetzung.

In Schwefelsäure löst sich die Base mit gelbbrauner Farbe, die beim Verdünnen durch Violett und Roth in Gelb übergeht.

Sie besitzt ebenfalls in hohem Grade die Fähigkeit, mit Säuren Salze zu bilden, die gleichstarken Metallglanz, aber etwas schwächeren Dichroismus zeigen, als die Salze der anderen Base.

Gleich diesen enthalten sie jedoch Krystallwasser und sind sehr unbeständig. Sie lösen sich in Wasser und Alkohol mit

rother Farbe und gelbrother Fluorescenz; die Farbe schlägt beim Verdünnen der Lösungen plötzlich unter Abscheidung der Base in Gelb um.

Verdünnte Lösungen der Salze bezw. der Base färben Seide und Wolle rosaroth; die Färbung ist etwas solider als die der anderen Base; sie geht jedoch in Berührung mit Säuredämpfen in eine blaue über und kehrt beim Waschen mit Wasser wieder zurück.

Zur Analyse wurde auch hier wieder das

Nitrat,

$C_{12} H_{11} N_5$, 2 H N O_3 + 2 H_2 O

verwendet.

Dasselbe krystallisirt auf Zusatz von Salpetersäure zu einer mässig warmen Lösung der Base in Wasser oder 50%igem Weingeist in Gestalt langer, grüner, rosettenförmig gruppirter Blättchen, die prachtvollen Metallglanz zeigen und im durchfallenden Lichte violett erscheinen.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz zeigte, dass ein zweisäuriges Salz vorlag:

0,2125 gr Substanz gaben 0,2855 gr CO_2 und 0,0800 gr H_2 O,

0,2110 gr Substanz gaben 0,2885 gr CO_2 und 0,0890 gr H_2 O,

0,1845 gr Substanz gaben bei 748 mm Druck und bei 16,0° 41,0 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	
C = 37,21 %	36,64	37,29	—	%
H = 4,39 %	4,18	4,68	—	%
O = 33,08 %	—	—	—	%
N = 25,32 %	—	—	25,69	%
100,00 %				

Essigsäureanhydrid wirkt ziemlich leicht auf die Base ein unter Bildung eines

Acetylderivates,
$C_{12}\,H_8\,N_5\,(C_2\,H_3\,O)_3$.

Zur Darstellung desselben wurde die Base in wenig Eisessig gelöst, Essigsäureanhydrid hinzugegeben und längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Die anfangs rothe Lösung verwandelte sich nach und nach in eine gelbe und beim Versetzen mit Wasser schied sich das Acetylprodukt als brauner Niederschlag ab.

Derselbe löst sich in heissem Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz und fällt beim Erkalten in Gestalt eines feinkrystallinischen Niederschlages von gelber Farbe aus.

Die Analyse des Körpers zeigte, dass er ein Triacetylderivat ist:

0,1260 gr Substanz gaben 0,2855 gr CO_2 und 0,0620 gr H_2O,

0,1957 gr Substanz gaben bei 744,5 mm Druck und bei 16,0° 33,0 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{12}\,H_8\,N_5\,(C_2\,H_3\,O)_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 61,54 %	61,78	— %
H = 4,85 %	5,46	— %
O = 13,67 %	—	— %
N = 19,94 %	—	19,66 %
100,00 %		

Theoretische Schlussbetrachtungen.

Constitution der Farbstoffe.

Die Aufstellung einer annehmbaren Constitutionsformel für die beiden im Vorhergehenden beschriebenen Farbstoffe hat begreiflicherweise viele Schwierigkeiten bereitet, da aus der Zusammensetzung der dargestellten Verbindungen allein kein absolut sicherer Schluss gezogen werden konnte und da der Darstellung von entscheidenden Derivaten einerseits durch die beschränkte Reactionsfähigkeit der beiden Körper, sowie andererseits durch die Schwierigkeit der Beschaffung des Materials, bestimmte Grenzen gesetzt waren.

Es konnte sich daher auch lediglich darum handeln, von den möglichen Formeln diejenige zu wählen, welche mit Bezug auf die Eigenschaften der beiden Körper die meiste Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Die vollkommene Uebereinstimmung der Entstehungsweise und der Eigenschaften beider Verbindungen lässt zunächst mit ziemlicher Sicherheit auf eine völlig analoge Constitution derselben schliessen.

Aus der Bruttoformel der Base aus Tetramidobenzol geht unmittelbar hervor, dass bei der Entstehung der letzteren zwei Moleküle Tetramidobenzol zusammengetreten sind unter Austritt von zwei Atomen Stickstoff (in Form von Ammoniak) und unter gleichzeitiger Oxydation durch den Luftsauerstoff.

Dieser Vorgang lässt sich am besten durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2\,C_6H_2(NH_2)_4 + O = C_{12}H_{12}N_6 + 2\,NH_3 + H_2O.$$

Der entstehende Körper ist eine verhältnissmässig schwache Base und bildet Salze, die schon durch viel Wasser und Alkohol zerlegt werden.

Mit Essigsäureanhydrid entsteht ziemlich leicht ein Tetraacetylderivat, welcher Umstand auf das Vorhandensein von vier Amidogruppen zurückgeführt werden kann.

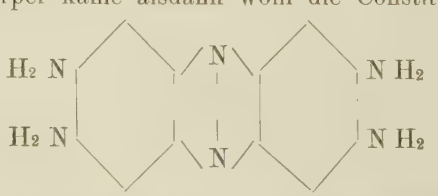
Die Base tritt mit o-Diketonen zusammen unter Bildung azinartiger Verbindungen und zwar scheinen dabei, wie angegeben, stets zwei Moleküle des Diketons in Reaction zu treten, was nur durch die Annahme erklärt werden kann, dass zweimal zwei Amidogruppen in Orthostellung vorhanden sind. Den Eigenschaften nach schliesst sich der Körper ausserdem den Verbindungen der Toluylenrothgruppe und den Saffraninen eng an, indem er mit denselben sowohl die Farbe, den Metallglanz und den Dichroismus der Salze, als auch die für azinartige Körper charakteristischen Farbenerscheinungen beim Lösen in Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser gemein hat.

Für die Azinnatur des Körpers spricht ferner auch der Umstand, dass er durch Reduction in eine leicht wieder rückoxydirbare Hydroverbindung verwandelt werden kann.

Mit Bezug darauf lässt sich auch die geringe Basicität der Verbindung auf das Vorhandensein von Amidogruppen in Orthostellung zurückführen, da diese Eigenschaft allen Azinen (Eurhodinen), welche Amidogruppen in Orthostellung enthalten, zuzukommen scheint. Ich erinnere dabei nur an die in dieser Arbeit beschriebenen diamidirten Chinoxaline.

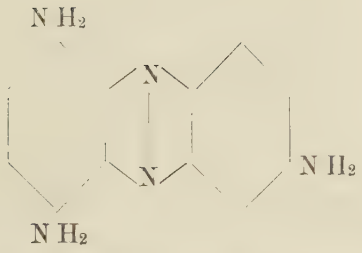
Mit Rücksicht auf die im Vorhergehenden aufgezählten, hauptsächlichsten Eigenschaften des Körpers erscheint es daher gerechtfertigt, in demselben eine azinartige Bindung zweier Stickstoffatome anzunehmen und zwar müsste dann die Condensation der beiden Moleküle Tetramidobenzol zwischen je zwei o-Diamidogruppen stattgefunden haben.

Dem Körper käme alsdann wohl die Constitution:



zu, eine Formel, die sich am besten mit den Eigenschaften und dem Verhalten der Verbindung im Einklange befindet. Dieselbe wäre also als ein symmetrisches *Tetramidophenazin* zu bezeichnen.

Mit Bezug darauf muss alsdann dem Körper aus Triamidobenzol die Constitution:



zugeschrieben werden, wonach derselbe als ein *Triamidophenazin* zu betrachten ist.

Seine Entstehung aus Triamidobenzol lässt sich am einfachsten durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2\,(C_6\,H_9\,N_3) + O_2 = C_{12}\,H_{11}\,N_5 + N\,H_3 + 2\,H_2\,O.$$

Da bei seiner Bildung aus zwei Molekülen Triamidobenzol nicht zwei Stickstoffatome austreten wie bei der Entstehung der anderen Verbindung, sondern nur eins, so war es fraglich, ob die Condensation wirklich zwischen zwei Orthodiamidogruppen stattfindet oder zwischen zwei beliebigen Diamidogruppen.

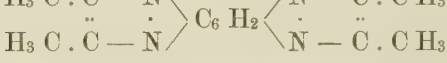
Da sich der Körper indess gegen o-Diketone völlig indifferent verhält, so kann man daraus wohl mit Recht schliessen, dass derselbe keine Amidogruppen in Orthostellung enthält, was für obige Constitutionsformel spricht. Im Einklange mit derselben befindet sich ferner auch der Umstand, dass der Körper ein Triacetylderivat bildet, das durch Kalilauge leicht unter Rückbildung der freien Base verseift wird; es lässt dieses Verhalten auf das Vorhandensein dreier Amidogruppen schliessen.

Allerdings lassen sich die schwach basischen Eigenschaften der Verbindung nur schwer mit obiger Formel in Einklang bringen.

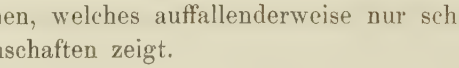
Wenn es auch, wie erwähnt, nicht gelang, durch Darstellung geeigneter Derivate entscheidende Beweise für die angegebene Constitution zu erbringen, so besitzt dieselbe doch aus den angeführten Gründen einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit und es kann desshalb die beschriebene Reaction als eine neue Bildungsweise azinartiger Körper bezw. von Eurhodinen betrachtet werden.

Zusammenstellung der Resultate.

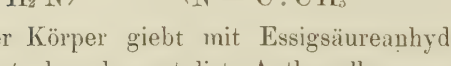
1. Durch Einwirkung von überschüssigem Diacetyl auf Tetramidobenzol in der Wärme gelingt es leicht, ein *Tetramethyldichinoxalin* zu erhalten.



2. Bei gewöhnlicher Temperatur treten Diacetyl und Tetramidobenzol nur zu einem diamidirten Monochinoxalin zusammen, welches auffallenderweise nur schwach basische Eigenschaften zeigt.

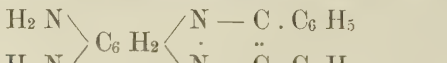


3. Dieser Körper giebt mit Essigsäureanhydrid ein *Acetylderivat*, das als acetylirte Aethenylbase zu betrachten ist.

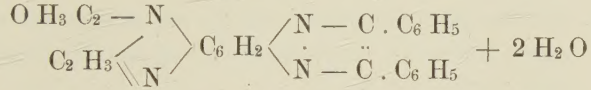


4. Mit zwei Molekülen Benzil vereinigt sich Tetramidobenzol ebenfalls bei höherer Temperatur zu einem *Tetraphenyldichinoxalin.*

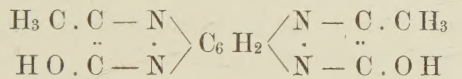
5. Auch hier gelingt es, durch geeignete Wahl der Bedingungen das entsprechende diamidirte Monochinoxalin zu erhalten, das gleichfalls schwach basische Eigenschaften hat.



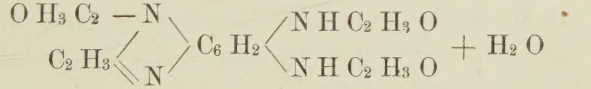
6. Durch Behandlung dieses Körpers mit Essigsäureanhydrid erhält man ein *Acetylderivat*, welches ebenfalls als acetylirte Anhydrobase angesehen werden kann.



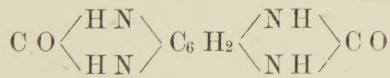
7. Durch Einwirkung von Brenztraubensäure auf Tetramidobenzol entsteht ein *Dimethyldioxydichinoxalin*, welches saure Eigenschaften besitzt.



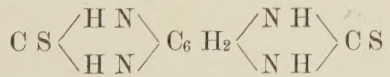
8. Essigsäureanhydrid führt Tetramidobenzol in ein *Acetylderivat* über, das als acetylirte Aethenylbase angesehen werden kann; dasselbe kann mit conc. Salzsäure leicht wieder zu Tetramidobenzol verseift werden.



9. Phosgengas reagirt auf Tetramidobenzol unter Bildung eines *Diharnstoffs*, welcher saure Eigenschaften zeigt.



10. Durch Anwendung von Schwefelkohlenstoff gelangt man auf analoge Weise zu einem *Disulfharnstoff*, welchem ebenfalls saure Eigenschaften zukommen.



11. Durch Einwirkung von Luftsauerstoff auf Tetramidobenzol in essigsaurer Lösung entsteht durch Condensation zweier Moleküle unter Austritt zweier Stickstoffatome und gleichzeitige Oxydation ein rother Farbstoff, der als *Tetramidophenazin* anzusehen ist.

12. Der Körper besitzt schwach basische Eigenschaften und bildet mehrere Reihen von Salzen, die unbeständig sind und mit Krystallwasser krystallisiren.

13. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein *Acetylderivat,* welches durch Kalilauge unter Rückbildung der Farbstoffbase verseift wird.

$$C_{12}\,H_8\,N_6\,(C_2\,H_3\,O)_4.$$

14. Triamidobenzol (1, 2, 4) liefert auf analoge Weise einen ganz ähnlichen Farbstoff, der aus denselben Gründen, wie der ersterwähnte als Eurhodin, nämlich als *Triamidophenazin* betrachtet werden muss.

15. Auch dieser besitzt nur schwach basische Eigenschaften; die Salze krystallisiren wie jene mit Krystallwasser.

16. Durch Essigsäureanhydrid wird diese Base in ein *Triacetylderivat* verwandelt, das leicht zur ersteren wieder verseift werden kann.

$$C_{12}\,H_8\,N_5\,(C_2\,H_3\,O)_3.$$

Druck von Rud. Bechtold & Comp., Wiesbaden.